

Emission abatement system utilizing particulate traps

Publication number: JP2003529012T

Publication date: 2003-09-30

Inventor:

Applicant:

Classification:

- **international:** B01D53/86; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/20; F01N3/30; F01N7/04; F02B3/06; F02M25/07; B01D53/86; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/20; F01N3/30; F01N7/00; F02B3/00; F02M25/07; (IPC1-7): F01N3/08; B01D53/34; B01D53/56; B01D53/94; B01J19/08; F01N3/20; F01N3/28; F02M27/04

- **european:** B01D53/86F2D; B01D53/86Y; B01D53/94F2D; B01D53/94Y; F01N3/08B2; F01N3/08B10A; F01N3/08B10B; F01N3/20D

Application number: JP20010518547T 20000818

Priority number(s): US19990379003 19990823; WO2000US22648 20000818

Also published as:

WO0114698 (A1)
EP1212520 (A1)
US6718753 (B2)
US2002194835 (A1)
EP1212520 (A0)

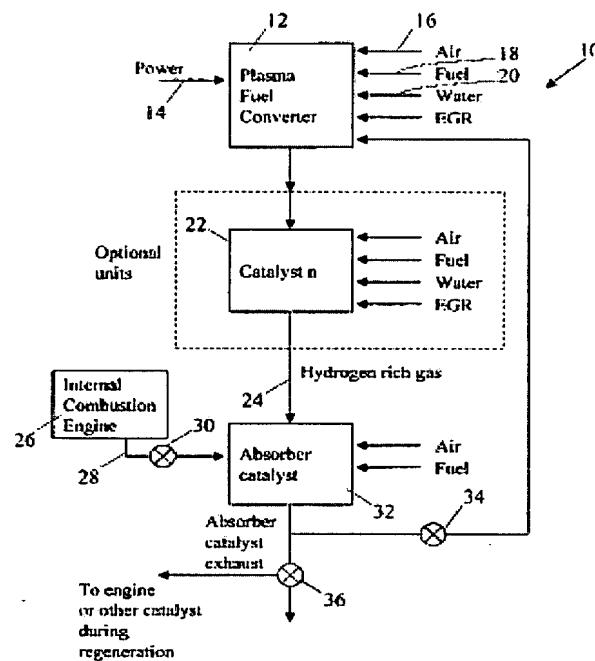
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2003529012T

Abstract of corresponding document: **US2002194835**

Emission abatement system. The system includes a source of emissions and a catalyst for receiving the emissions. Suitable catalysts are absorber catalysts and selective catalytic reduction catalysts. A plasma fuel converter generates a reducing gas from a fuel source and is connected to deliver the reducing gas into contact with the absorber catalyst for regenerating the catalyst. A preferred reducing gas is a hydrogen rich gas and a preferred plasma fuel converter is a plasmatron. It is also preferred that the absorber catalyst be adapted for absorbing NOx.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Source of exhaust air Catalyst which receives this exhaust air Plasma fuel converter connected so that reducibility gas might be generated from fuel sources, this reducibility gas might be sent and this catalyst might be made to contact Exhaust air reduction system which it has.

[Claim 2] Said catalyst is an exhaust air reduction system according to claim 1 which is an absorber catalyst.

[Claim 3] Said catalyst is an exhaust air reduction system according to claim 1 which is a selection catalytic reduction catalyst.

[Claim 4] Said reducibility gas is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which is hydeogen-rich gas.

[Claim 5] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 further equipped with at least one catalyst arranged between said plasma fuel converters and said absorber catalysts.

[Claim 6] The exhaust air reduction system according to claim 2 or 3 which an oxidation catalyst is located after an NOx absorber catalyst or a selection catalytic reduction catalyst, and is released after removing the hydrogen and the carbon monoxide which remained from said exhaust air.

[Claim 7] Said plasma fuel converter is an exhaust air reduction system containing the plasmatron using partial oxidation according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 8] Said source of exhaust air is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 exhausted from an internal combustion engine.

[Claim 9] Said internal combustion engine is an exhaust air reduction system according to claim 8 which is a diesel power plant.

[Claim 10] Said internal combustion engine is an exhaust air reduction system according to claim 8 which is a spark ignition engine.

[Claim 11] Said source of exhaust air is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 exhausted from a turbine, a boiler, or a burner.

[Claim 12] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 further equipped with a means to send some trash [at least] from said catalyst to the input to said plasma fuel converter.

[Claim 13] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 further equipped with a means to send some trash [at least] from said catalyst to the input to said source of exhaust air.

[Claim 14] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 further equipped with the bulb for making it said exhaust air not go into said catalyst during playback of a catalyst.

[Claim 15] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 further equipped with the 2nd catalyst which receives said exhaust air during playback of said catalyst.

[Claim 16] The exhaust air reduction system according to claim 15 further equipped with the 2nd plasma fuel converter for generating the reducibility gas sent to said 2nd catalyst.

[Claim 17] The exhaust air reduction system according to claim 4 further equipped with a means to send said a part of hydeogen-rich gas from said plasma fuel transducer to the input to said source of exhaust air.

[Claim 18] Said source of exhaust air is an exhaust air reduction system according to claim 17 which is an internal combustion engine, a turbine, a boiler, or a burner.

[Claim 19] Said catalyst is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which processes NOx exhaust air.

[Claim 20] Said exhaust air is an exhaust air reduction system containing the particle which should be processed according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 21] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which processes CO exhaust air.

[Claim 22] Said plasma fuel converter is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which operates by 10-3000W of mean power.

[Claim 23] Said plasma fuel converter is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which operates by 100-30,000W of peak powers.

[Claim 24] Said fuel is an exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which is a fuel containing sulfur, or a fuel with little sulphuric content.

[Claim 25] The exhaust air reduction system according to claim 1, 2, or 3 which reduces sulfur from the front face of the catalyst polluted with sulfur using said hydrogen-rich gas.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

the United States patent application serial number 09/No. 182,537 by which it applied for this application on October 29, 1998 -- it is continuation application a part.

[0002]

(Background of invention)

This invention relates to the NOX reduction which used for the detail the reducibility gas generated by the mounted plasma fuel converter with the NOX absorber catalyst more about an exhaust air reduction system.

[0003]

In order to reduce harmful exhaust air, an internal combustion engine can have a NOX absorber catalyst (this is known also as a NOX trap or a NOX absorber), and reduces the amount of the harmful matter emitted to an environment. By the diesel power plant by which contamination reduction has not taken effect rather than a spark ignition engine, the demand to control of NOX and a particle which approached especially is.

[0004]

Using hydrogen gas as reducibility gas for playback of a NOX absorber catalyst was taught by Boegner et al. in U.S. Pat. No. 5,910,097, truth and others in U.S. Pat. No. 5,599,758. However, it was not shown what the practical source of hydrogen which suited this application well is. Generation sources other than a plasma fuel converter have comparatively large size, use of a fuel is not efficient, a reaction is slow, and removing formation of the carbon from a diesel and other fuels may have the fault of being difficult. Such difficulties are removed by use of a plasma fuel converter. A plasma fuel transducer has robustness to sulfur, and has the advantage that mixing of hydeogen-rich gas can be changed again. This application teaches how a plasma fuel converter may be adopted in various combination with SCR and a NOX absorber catalyst. A plasma fuel converter operates so that the loss of cost and an output may be made into min.

[0005]

The United States patent application 09th for which it applied on October 29, 1998 which is parent application of this application which is continuation application a part / No. 182,537 (the indication is used as reference into this specification) indicate using the hydeogen-rich gas from a plasma fuel transducer, in order to make a catalyst transducer into activity more. It teaches that it may be used in order, as for parent application of this application, for the temperature of a catalyst to rise when that hydeogen-rich gas burns on a catalyst front face again, and, as for this combustion, to turn ON a catalyst quickly between low-temperature starting. This application uses plasmatron as a plasma fuel converter. the plasmatron suitable for use by this invention is indicated by U.S. Pat. No. 5,425,332, No. 5,437,250, and No. 5,887,554 (those contents of instruction are used for this detail in the letter as reference).

[0006]

(Summary of invention)

On one aspect of affairs, the exhaust air reduction system of this invention includes the source of exhaust air, and the absorber catalyst or selection catalytic reduction equipment (SCR) catalyst which receives the exhaust air. In order to reproduce a catalyst, the plasma fuel converter which generates reducibility gas from fuel sources is connected so that an absorber catalyst or an SCR catalyst may be contacted and the reducibility gas may be sent. With a suitable operation gestalt, the reducibility gas is hydeogen-rich gas generated by the plasmatron which is partial oxidation plasmatron and is obtained. Hydeogen-rich gas contains hydrogen and a carbon monoxide. A catalyst may be arranged between a plasma fuel transducer and an absorber catalyst, and promotes conversion to hydeogen-rich gas. The source of exhaust air may be

exhaust air from internal combustion engines, such as a diesel power plant or a spark ignition engine, or the turbine, boiler, or burner of the configuration of either a non-portable type or a migration mold. With other operation gestalten, a system sends some trash [at least] from an absorber catalyst into the input to a plasma fuel converter. With other operation gestalten, a system sends some trash [at least] from an absorber catalyst into the input to sources of exhaust air, such as a diesel power plant. With other operation gestalten, in order to remove an unreacted reducibility component, an oxidation catalyst is located after an absorber catalyst or an SCR catalyst.

[0007]

With the operation gestalt of further others, in order to prevent that exhaust gas exhaust air goes into an absorber catalyst between absorber catalyst regeneration, a bulb is prepared. The 2nd absorber catalyst may be established in order to receive exhaust air between playbacks of the 1st absorber catalyst. The 2nd plasma fuel converter may be prepared in order to send reducibility gas into the 2nd absorber catalyst. A part of hydeogen-rich gas from a plasma fuel transducer may be sent into the input to the source of exhaust air. Such a source of exhaust air may be an internal combustion engine, a turbine, a boiler, or a burner. With a suitable operation gestalt, an absorber catalyst processes NOX exhaust air. The system of this invention can process a particle and CO exhaust air again.

[0008]

(Explanation of a desirable operation gestalt)

The vocabulary "an absorber catalyst" carries out the trap of harmful or poisonous exhaust air into this specification, and the thing of the system used in order to decrease the harmful or poisonous exhaust air chemically at a playback period is said. The example of an NOx absorber catalyst is common knowledge. A trapping process may be catalyst-absorption or adsorption, the conventional absorption, or any of adsorption, as taught by Guth's and others U.S. Pat. No. 5,599,758. Or the trap of harmful or poisonous exhaust air may be carried out into one system, subsequently it is emitted, and is processed in a down-stream unit (an engine or catalyst). In such a down-stream unit, hydrogen Rich's gas is used and harmful or poisonous exhaust air is decreased.

[0009]

The description of a plasma fuel converter (plasmatron) is indicated in the United States patent referred to above. Electric discharge is used for the plasma fuel transducer suitable for this invention so that hydeogen-rich gas may be generated. This electric discharge includes DC current plasma, the plasma to which a current is changed in connection with time amount, and the pulse-sized plasma. A plasma fuel converter is crossed to the range of the ratio of oxygen and the carbon of a fuel, and may be used for partial oxidation actuation. Typical range is 1-2. A steam and CO₂ may be used as an oxidant by either which is these selves or is combined again.

[0010]

Here, if drawing 1 is referred to, this of the exhaust air reduction system 10 may be plasmatron including the plasma fuel converter 12. The plasma fuel converter 12 receives air 16, a fuel 18, and water 20 for power 14 to reception and a pan. The plasma fuel transducer 12 reforms the hydrocarbon fuel 18, and in order to generate reducibility gas like hydeogen-rich gas 24, the catalyst (an unit or plurality) 22 of arbitration may be established.

[0011]

An internal combustion engine 26 generates exhaust air 28, and this exhaust air progresses to the absorber catalyst 32 through a bulb 30. With a desirable operation gestalt, the absorber catalyst 32 is converted so that NOx may be processed. That is, the absorber catalyst 32 carries out the trap of NOx which exists during an internal combustion engine's 26 exhaust air 28. The absorber catalyst 32 is reproduced by hydeogen-rich gas 24. This hydeogen-rich gas 24 returns NOx in the absorber catalyst 32 to nitrogen (N₂). The hydeogen-rich gas 24 generated by the plasma fuel transducer 12 does not need to be completely consumed in the absorber catalyst 32, and recycling may be carried out by advancing to a plasma fuel transducer through a bulb 34. Among the gas from the absorber catalyst 32, some need to be removed from a system at the time of playback, in order to enable installation of the hydeogen-rich gas generated by the added plasma fuel transducer. When fully not defecating, the removed gas is injected through a bulb 36 to an engine 26. A bulb 30 is close at the time of playback of the absorber catalyst 32, and bulbs 34 and 36 should care about that it is open at the time of such playback. It is the important aspect of affairs of this invention to use the gas from the absorber catalyst 32 within the plasma fuel converter 12 and/or an internal combustion engine 26.

[0012]

The gas which comes out of the absorber catalyst 32 contains hydrogen, CO and CO₂, nitrogen, and some

water. Even NOx of some which were emitted which is not processed by the reducibility gas in the absorber catalyst 32 (reduction) may exist. When reintroduced into the plasma fuel converter 12, or when being reintroduced into the further air 16 injected into the plasma fuel converter 12, existence of CO2 under exhaust air from the absorber catalyst 32 and water supports a reforming process, and generates the further hydrogen from either of the making [into CO2 and hydrogen]-CO2 reforming processing, water reforming processing, or CO water shift processings.

[0013]

Various approaches are shown in drawing 2 . In drawing 2 , by making a bulb 36 open, exhaust air 38 of the NOx absorber catalyst 32 of the closed cycle at the time of playback is re-injected into an engine 26, and, thereby, may pass the catalyst (not shown) of the alternative in the system which has the tandem catalyst which exhaust air can progress into an engine or is indicated below. There are some advantages in this operating mode. for example, parasitism exhaust air (parasitic emission) of the arbitration from the absorber catalyst 32 is injected into the engine by which they are processed (this -- the hydrocarbon of incomplete combustion, and CO -- and it is the case of NOx further). The 2nd advantage is that hydrogen Rich's gas 24 which is not used in the absorber catalyst 32 may be used for engine output generation, and, thereby, its system-wide effectiveness improves.

[0014]

In the case of a single NOx absorber catalyst, a plasma fuel converter may be used in order to generate the gas of hydrogen Rich for operating in the reducing atmosphere of the degree of pole between short time required in order to return and emit NOx in a catalyst. According to the specification of an NOx absorber catalyst system, the operating time of order for 1 to 5 seconds is required.

[0015]

In the case of a single NOx absorber catalyst or a single SCR catalyst, an oxidation catalyst can be arranged down-stream from an NOx absorber catalyst or an SCR catalyst. The advantage of this approach is not needing the elevated-temperature bulb for orienting again so that it can creep since it changes from the 2nd catalyst or the 1st catalyst to the 2nd catalyst, and the outlet of that catalyst may be re-injected into an engine. The purpose of an oxidation catalyst is oxidizing the gas of remaining hydrogen Rich of arbitration and changing water and a carbon monoxide into a carbon dioxide for hydrogen. Since engine actuation is thin, in order to oxidize hydrogen and a carbon monoxide, during exhaust air, oxygen fully exists.

[0016]

As explained above in relation to drawing 1 , at the time of playback of the NOx absorber catalyst 32, a bulb 30 is close. In order to perform continuous exhaust air processing of an engine 26, the tandem system containing an additional absorber catalytic unit is required. In such a system, the exhaust air from an engine 26 is moved to the absorber catalyst of the addition which does not start playback from the absorber catalyst which causes playback. Subsequently, the exhaust air from the absorber catalyst which causes playback may be injected into the absorber catalyst which does not cause playback.

[0017]

Some variations in which the plasma fuel transducer 12 combines with a catalyst exist. The plasma fuel converter 12 is united with an NOx absorber catalyst with one operation gestalt. When it unifies and two NOx absorber catalytic units exist [this], two plasma fuel converters exist again. Such an operation gestalt is shown in drawing 3 . In this operation gestalt, exhaust gas 28 progresses to the absorber catalyst 32 through a bulb 30. A bulb 44 is made close and, as a result, the 2nd absorber catalyst 42 may be reproduced by operation of the reducibility gas from the 2nd plasma fuel converter 40. Once the 2nd absorber catalyst 42 is reproduced, a bulb 44 is made open, and a bulb 30 is made close, and, as a result, the absorber catalyst 32 may be reproduced by hydrogen from the plasma fuel converter 12. Subsequently, this cycle is repeated. As shown in drawing 4 , a different operation gestalt consists of one plasma fuel transducer 12, and is sent to the absorber catalysts 32 or 42 for which this plasma fuel transducer reproduces hydeogen-rich gas. Although this operation gestalt saves the cost of the further plasma fuel transducer, it needs an elevated-temperature bulb. An elevated-temperature EGR valve can be used for this purpose. Furthermore, when the gas reproduced from an absorber catalyst is reused, as shown in drawing, a bulb is needed for the exhaust air section of an absorber catalyst for controlling the flow of gas to either the engine in the plasma fuel transducer 12, or another absorber catalytic unit.

[0018]

While an engine, a turbine, a boiler, or a burner operates, the plasma fuel transducer 12 is set up so that it may operate continuously by the hydeogen-rich gas usually used by the engine, the turbine, the boiler, or the burner, and, as a result, can reduce exhaust air. As shown in drawing 5 at the time of playback of an

absorber catalyst, a part or all of hydeogen-rich gas from the plasma fuel transducer 12 can be again sent to an absorber catalytic unit with the part sent to the engine 26.

[0019]

Different approach for a while against an NOx absorber catalyst is using a selection catalytic reduction (SCR) process with a micro plasmatron fuel converter. The catalyst in an SCR process is also called a thin NOx catalyst again. In an SCR process, NOx is returned by the reducing agent within a catalyst. On the other hand, a carbon monoxide and a hydrocarbon oxidize by the oxygen which exists in the exhaust air section (this is performed by the thin operating mode). The urea or ammonia of a fixed source of supply is used as a reducing agent combining an SCR catalyst. The need of using a urea with difficult poisonous ammonia or poisonous handling can be abolished using the hydeogen-rich gas from a micro plasmatron fuel transducer as a reducing agent.

[0020]

It also understands this contractor that it can use with the absorber catalyst which had the above-mentioned system improved, and other exhaust air can be processed. For example, this system is not concerned with the existence of an oxidizing agent, but may contain the particle trap reproduced by injection of hydeogen-rich gas. In such an operation gestalt, since the particle collected on the particle trap is burned, hydeogen-rich gas is used with some free oxygen. Or when the temperature of a trap is high enough, this hydeogen-rich gas may be used in order to evaporate a particle, without using an oxidizer. Essentially, absorption and/or an evaporation process may be [whether it is homogeneity-like or] catalyst-like. The system indicated in this specification may be used in order to control the exhaust air from generation sources other than an internal combustion engine. These systems are applicable to the gas turbine, boiler, and burner of both a migration mold application and a non-portable application.

[0021]

Plasma fuel converters, such as micro plasmatron, have a property ideal for the playback applications indicated in this specification. Plasmatron reformate is gas with high reducibility, therefore is returned from NOx to N2. Plasmatron changes diesel fuel into hydeogen-rich gas easily, and has the moment turn-on of a very compact unit, and a response. Plasmatron shows the robust actuation which has the very low requirements for mean power, and since the duty cycle is short, system efficiency is not so important. Mean power may be range which is 10-3000W whose peak powers are 100-30,000W. A moderate electrode life is needed.

[0022]

A micro plasmatron fuel reformer has the further advantage compared with the catalyst reformer conventional at the point that a high sulfur fuel can be processed easily. Sulfur is changed into a hydrogen sulfide in a plasma reformer. This hydrogen sulfide has little damage to a catalyst far compared with the sulfur of other gestalten. When making conversion of hydrogen increase a catalyst combining a micro plasmatron fuel reformer and reducing the energy expenditure by the micro plasmatron fuel reformer, this advantage can be used directly.

[0023]

Furthermore, in case the sulfur impurity of a catalyst used in order to reduce exhaust air containing an NOx catalyst trap is reduced, generation of hydrogen is effective and is obtained. Therefore, in case playback of the catalyst trap using hydeogen-rich gas processes the fuel containing sulfur, or a fuel with little sulphuric content compared with fuel rich playback of the catalyst trap which is the conventional approach, it is efficient.

[0024]

The instantiation-property of the unified micro plasmatron fuel converter-catalyst system is shown in Table 1. A part of DC arc plasmatron operates in oxidation mode, and the ratio of oxygen pair fuel carbon is assumed to be about 1 (it has oxidized in part to stoichiometric).

[0025]

[Table 1]

表 1

エンジン NO _x 生成	g/bhp-hr	6
エンジン出力	hp	30
	60	120
エンジン NO _x 生成速度	240	
平均水素速度	g/hr	13
	26	51
平均電力要件	103	
		W
	44	
	88	
プラズマトロンへのディーゼル燃料 の平均速度	76	353
プラズマトロンデューティサイクル	g/hr	
	180	360
	720	
ピーク水素流量	%	
	8%	4%
	32%	16%
プラズマトロンピーク電力	l/min	
	60	
	120	240
	480	
プラズマトロンへのディーゼル燃料 のピーク速度	W	
	1102	
	1102	1102
	1102	
		g/s
	0.6	
	1.25	2.5
	5	

In the case of a 30 horsepower engine, plasmatron has 4% of duty cycle, and drawing 6 shows that the peak power of plasmatron becomes 1108W as a result. Generation of NO_x according [Table 2] to 1.1kW micro plasmatron and an engine is 6 g/hp. The system characteristic in the case of being hr is shown. Other plasmatrons can be used for operation of this invention so that it may be indicated by the application under coincidence connection of these people who call "Low Power Compact Plasma Fuel Converter" (Express Mail Label EJ217557337US). the contents of this application are used as reference by this detail letter.

[0026]
[Table 2]

表 2

エンジン出力	hp	30
	s	60
	分	90
プラズマトロンの稼動時間	s	120
	分	10
	分	20
	分	30
触媒再生の間の時間	分	40
	分	4.1
	分	4.1
	分	4.1
プラズマトロン テュ-ティサイクル	4.1	0.04
	0.08	
	0.12	
	0.16	

In the operation gestalt indicated in this specification, in order to make hydrogen increase and to decrease CO concentration, a water water gas shift reaction can be used. The mounted hydrogen generation using the plasma fuel transducer by this invention has big effectiveness to playback of NOx, and the diesel exhaust air control by the particle absorption object catalyst. Plasmatron is small and offers a high-speed response and robust generation of the hydrogen from diesel fuel. Mean power is as low as less than [50W]. The life of a plasmatron electrode originates in a low duty cycle and is long, and cost may be less than [\$500]. The hydrogen of the further amount can be used within an engine as an additive, and, thereby, exhaust air can be reduced further.

[0027]

It is understood that deformation and an alteration of this invention are recollected by this contractor. It is meant that such all deformation and alterations are included within the limits of the application for patent of upper **.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

It is the block diagram of the exhaust air reduction system of this invention.

[Drawing 2]

It is a block diagram similar to the block diagram of drawing 1 .

[Drawing 3]

It is the block diagram of the operation gestalt of this invention which uses two plasma fuel transducers and two absorber catalysts.

[Drawing 4]

It is the block diagram of the operation gestalt of this invention which uses a single plasma fuel transducer and two absorber catalysts.

[Drawing 5]

It is the block diagram of the operation gestalt of further others of this invention.

[Drawing 6]

It is the graph of the plasmatron output pair duty cycle of a peak.

[Translation done.]

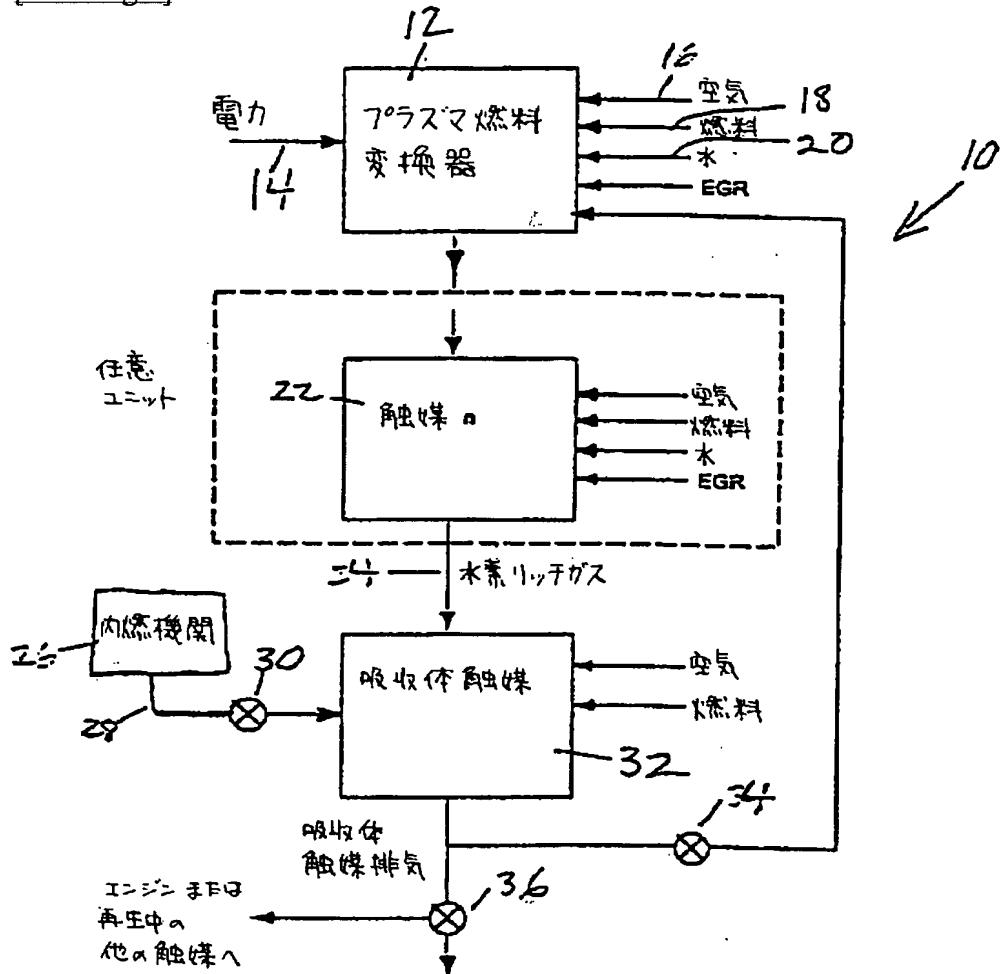
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

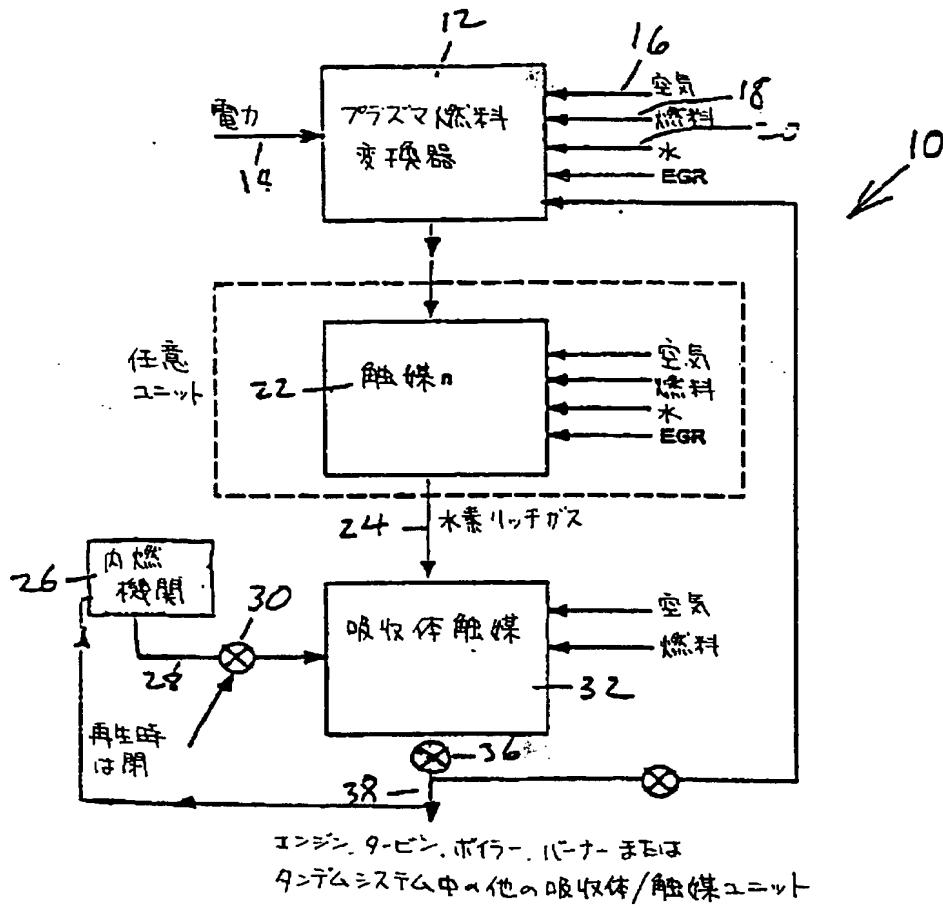
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

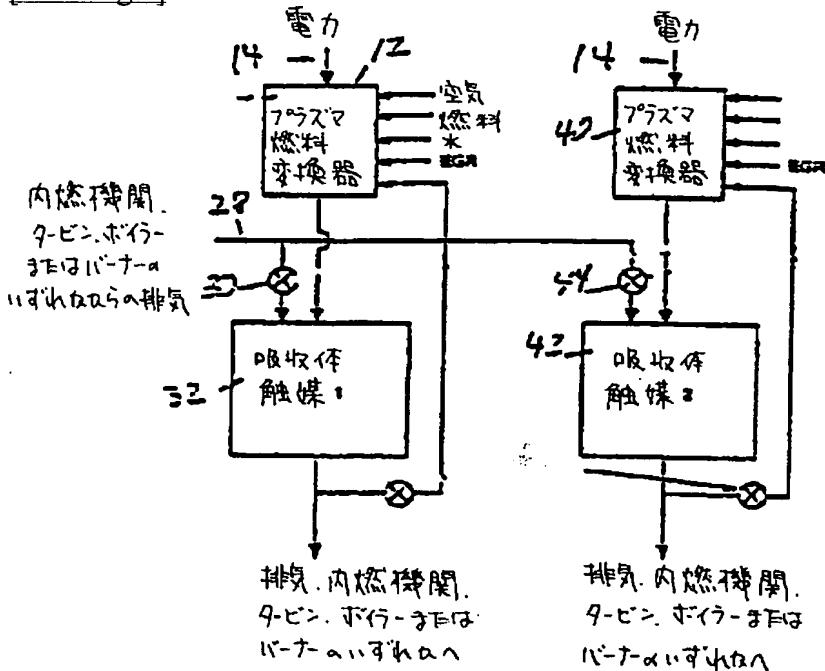
[Drawing 1]



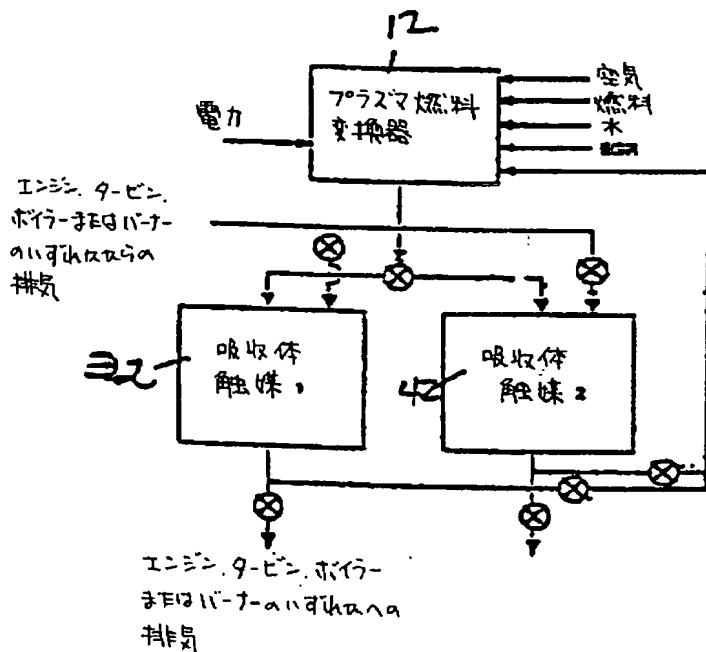
[Drawing 2]



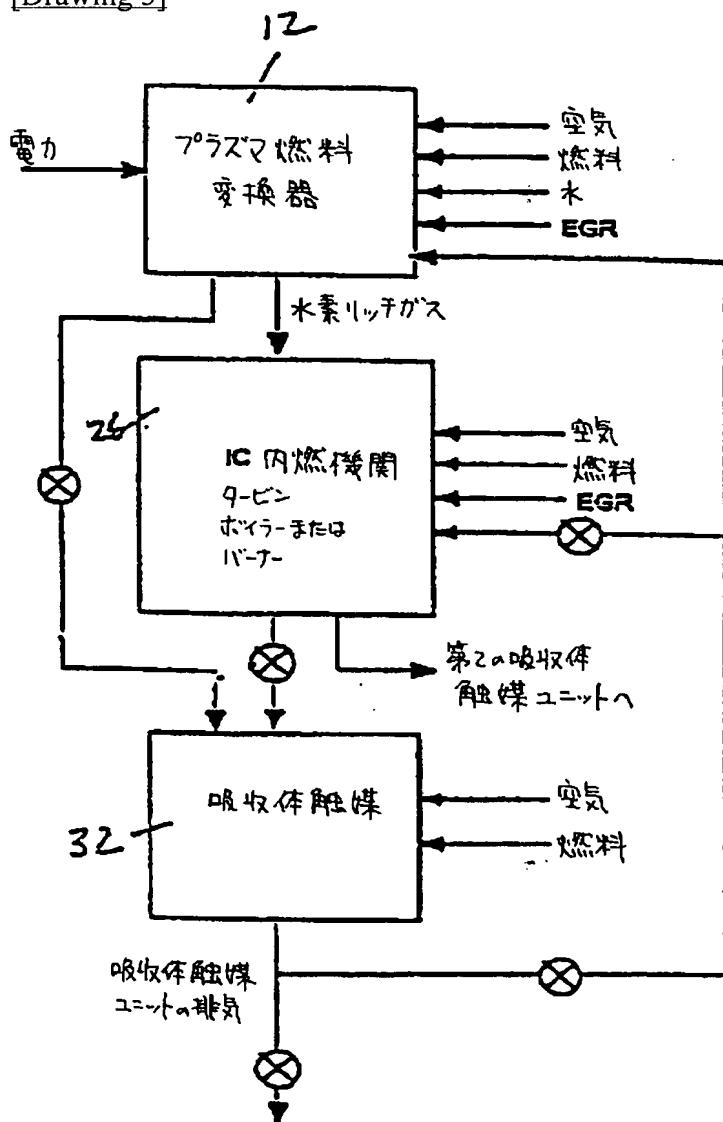
[Drawing 3]



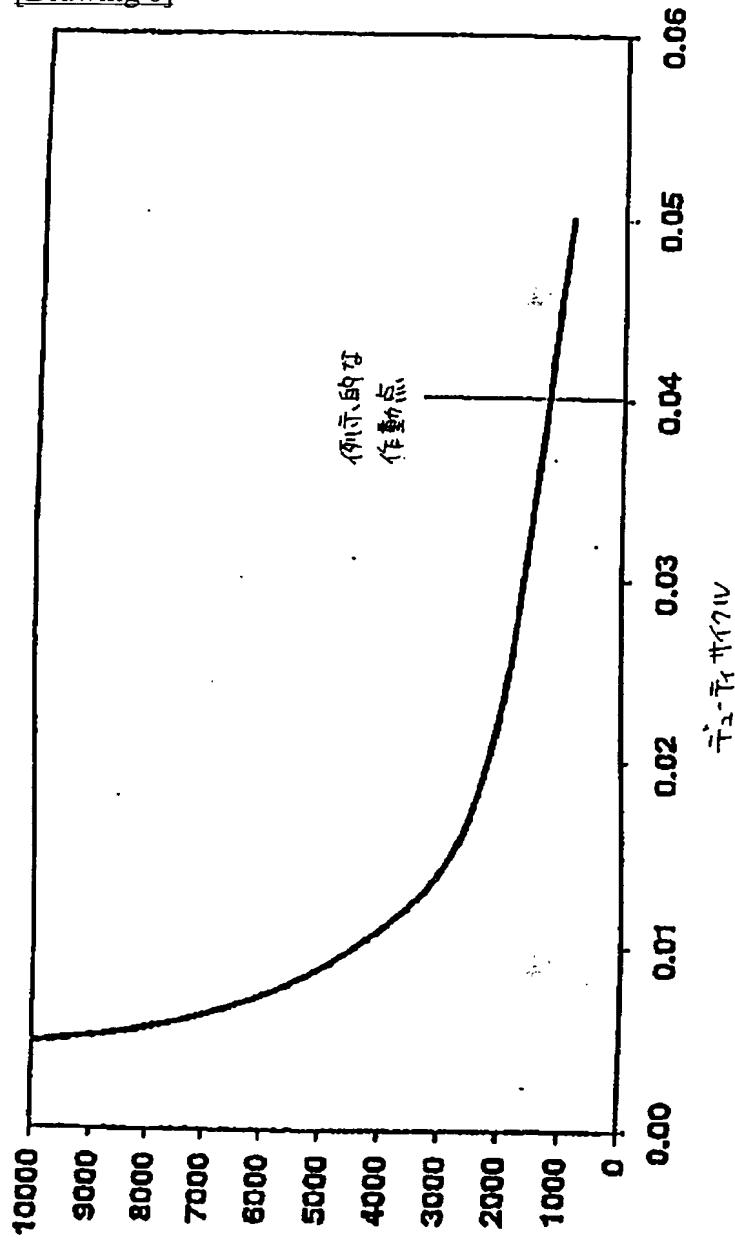
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-529012

(P2003-529012A)

(43)公表日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51) Int.Cl.⁷
F 01 N 3/08
B 01 D 53/34
53/56
53/94

識別記号
ZAB

F I
F 01 N 3/08
B 01 J 19/08
F 01 N 3/20

テマコード* (参考)
B 3 G 0 9 1
A 4 D 0 0 2
E 4 D 0 4 8
B 4 G 0 7 5
E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-518547(P2001-518547)
(86) (22)出願日 平成12年8月18日 (2000.8.18)
(85)翻訳文提出日 平成14年2月22日 (2002.2.22)
(86)国際出願番号 PCT/US00/22648
(87)国際公開番号 WO01/014698
(87)国際公開日 平成13年3月1日 (2001.3.1)
(31)優先権主張番号 09/379,003
(32)優先日 平成11年8月23日 (1999.8.23)
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP

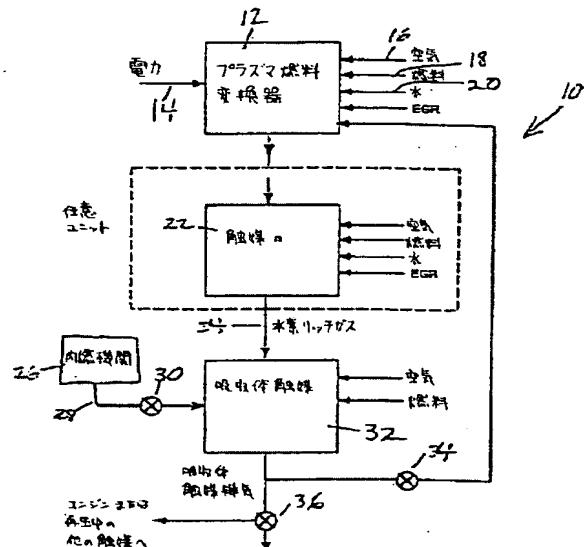
(71)出願人 マサチューセッツ インスティテュート
オブ テクノロジー
Massachusetts Institute of Technology
アメリカ合衆国 マサチューセッツ
02139, ケンブリッジ, マサチューセッツ
アベニュー 77
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA
02139 USA
(74)代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気低減システム

(57)【要約】

本システムは、排気源 (26) および上記排気を受け取る触媒 (32) とを備える。適切な触媒は、吸収体触媒および選択触媒還元触媒である。プラズマ燃料変換器 (12) は、燃料源 (18) から還元性ガスを生成し、上記還元性ガスを送達して触媒を再生するための吸収体触媒 (32) と接触するように接続されている。好ましくは還元性ガスは水素リッチガスであり、好ましいプラズマ燃料変換器はプラズマトロンである。また、吸収体触媒はNO_xを吸収するように適応されていることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気源と、
該排気を受け取る触媒と、
還元性ガスを燃料源から生成し、該還元性ガスを送達して該触媒と接触させる
ように接続されたプラズマ燃料変換器と
を備える、排気低減システム。

【請求項2】 前記触媒は吸收体触媒である、請求項1に記載の排気低減シ
ステム。

【請求項3】 前記触媒は選択触媒還元触媒である、請求項1に記載の排気
低減システム。

【請求項4】 前記還元性ガスは水素リッチガスである、請求項1、2または
3に記載の排気低減システム。

【請求項5】 前記プラズマ燃料変換器と前記吸收体触媒との間に配置され
た少なくとも1つの触媒をさらに備える、請求項1、2または3に記載の排気低
減システム。

【請求項6】 酸化触媒がNO_x吸收体触媒または選択触媒還元触媒の後に
位置し、残留した水素および一酸化炭素を前記排気から除去した後に解放する、
請求項2または3に記載の排気低減システム。

【請求項7】 前記プラズマ燃料変換器は部分酸化を利用するプラズマトロ
ンを含む、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項8】 前記排気源は内燃機関から排気される、請求項1、2または
3に記載の排気低減システム。

【請求項9】 前記内燃機関はディーゼルエンジンである、請求項8に記載
の排気低減システム。

【請求項10】 前記内燃機関はスパークイグニションエンジンである、請
求項8に記載の排気低減システム。

【請求項11】 前記排気源は、タービン、ボイラーまたはバーナーから排
気される、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項12】 前記触媒からの廃棄物の少なくとも一部を前記プラズマ燃

料変換器への入力へと送る手段をさらに備える、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項13】 前記触媒からの廃棄物の少なくとも一部を前記排気源への入力へと送る手段をさらに備える、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項14】 触媒の再生中に前記排気が前記触媒へと入らないようにするためのバルブをさらに備える、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項15】 前記触媒の再生中に前記排気を受け取る第2の触媒をさらに備える、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項16】 前記第2の触媒へと送達される還元性ガスを生成するための第2のプラズマ燃料変換器をさらに備える、請求項15に記載の排気低減システム。

【請求項17】 前記プラズマ燃料変換器からの前記水素リッチガスの一部を前記排気源への入力へと送達する手段をさらに備える、請求項4に記載の排気低減システム。

【請求項18】 前記排気源は、内燃機関、タービン、ボイラーまたはバーナーである、請求項17に記載の排気低減システム。

【請求項19】 前記触媒はNO_x排気を処理する、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項20】 前記排気は処理されるべき粒子を含む、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項21】 CO排気を処理する、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項22】 前記プラズマ燃料変換器は平均電力10～3000ワットで作動する、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項23】 前記プラズマ燃料変換器はピーク電力100～30,000ワットで作動する、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項24】 前記燃料は硫黄を含有する燃料または硫黄の含有の少ない

燃料である、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【請求項25】 前記水素リッチガスを用いて、硫黄で汚染された触媒の表面から硫黄を低減する、請求項1、2または3に記載の排気低減システム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本願は、1998年10月29日に出願された米国特許出願シリアル番号09／182, 537号の一部継続出願である。

【0002】**(発明の背景)**

本発明は、排気低減システムに関し、より詳細には、NO_x吸收体触媒とともに車載プラズマ燃料変換器によって生成された、還元性ガスを使用した、NO_x低減に関する。

【0003】

有害な排気を低減するために、内燃機関は、NO_x吸收体触媒（これは、NO_xトラップまたはNO_xアブソーバとしても知られる）を備え得、環境に放出される有害物質の量を低減する。汚染低減がスパークイグニションエンジンよりもずっと功を奏していないディーゼルエンジンでは、NO_xおよび微粒子の制御への特に差し迫った要求がある。

【0004】

NO_x吸收体触媒の再生のための還元性ガスとして水素ガスを使用することは、米国特許第5, 910, 097号でのBoegnerらおよび米国特許第5, 599, 758号でのtruthらによって教示された。しかし、この用途によく適合した実用的な水素源が何であるかは示されなかった。プラズマ燃料変換器以外の発生源は、サイズが比較的大きく、燃料の使用が効率的でなく、反応が遅く、ディーゼルおよび他の燃料からのカーボンの形成を除去するのが困難であるという欠点を有し得る。プラズマ燃料変換器の使用によって、これらの困難が取り除かれる。プラズマ燃料変換器はまた、硫黄に対してロバスト性があり、水素リッチガスの混合を変化させることができるという利点を有する。本願は、SCRおよびNO_x吸收体触媒との様々な組み合わせにおいて、プラズマ燃料変換器がどのようにして採用され得るかを教示する。プラズマ燃料変換器は、コストおよび出力のロスを最小にするように動作する。

【0005】

一部継続出願である本願の親出願である1998年10月29日に出願された米国特許出願第09/182,537号（その開示は、本明細書中に参考として援用される）は、触媒変換器をより活性にするために、プラズマ燃料変換器からの水素リッチガスを使用することを開示する。本願の親出願はまた、触媒表面でその水素リッチガスが燃焼することによって触媒の温度が上昇し、この燃焼は、低温始動の間に触媒を急速にオンにさせるために使用され得ることを教示する。本願は、プラズマ燃料変換器としてプラズマトロンを使用する。米国特許第5,425,332号、第5,437,250号および第5,887,554号（それらの教示内容は、本明細書中に参考として援用される）には、本発明での使用に適したプラズマトロンが記載されている。

【0006】

（発明の要旨）

1つの局面では、本発明の排気低減システムは、排気源と、その排気を受け取る吸収体触媒または選択触媒還元装置（SCR）触媒とを含む。燃料源から還元性ガスを生成するプラズマ燃料変換器は、触媒を再生するために、その還元性ガスを吸収体触媒またはSCR触媒に接触するように送り届けるように接続される。好適な実施形態では、その還元性ガスは、部分酸化プラズマトロンであり得るプラズマトロンによって生成された水素リッチガスである。水素リッチガスは、水素と一酸化炭素とを含む。触媒は、プラズマ燃料変換器と吸収体触媒との間に配置され得、水素リッチガスへの変換を促進する。排気源は、据え置き型または移動型のいずれかの構成のディーゼルエンジンもしくはスパークイグニションエンジン等の内燃機関またはタービン、ボイラーもしくはバーナーからの排気であり得る。他の実施形態では、システムは、吸収体触媒からの廃棄物の少なくとも一部をプラズマ燃料変換器への入力に送り届ける。他の実施形態では、システムは、吸収体触媒からの廃棄物の少なくとも一部をディーゼルエンジン等の排気源への入力に送り届ける。他の実施形態では、未反応の還元性成分を除去するために、酸化触媒が吸収体触媒またはSCR触媒の後に位置する。

【0007】

さらに他の実施形態では、吸収体触媒再生の間に排ガス排気が吸収体触媒に入

ることを防止するために、バルブが設けられる。第2の吸収体触媒が、第1の吸収体触媒の再生の間に排気を受け取るために設けられてもよい。第2のプラズマ燃料変換器が、還元性ガスを第2の吸収体触媒に送り届けるために設けられてもよい。プラズマ燃料変換器からの水素リッチガスの一部が、排気源への入力に送り届けられてもよい。そのような排気源とは、内燃機関、タービン、ボイラーまたはバーナーであり得る。好適な実施形態では、吸収体触媒は、NO_x排気を処理する。本発明のシステムはまた、微粒子およびCO排気を処理し得る。

【0008】

(好ましい実施形態の説明)

本明細書中において、用語「吸収体触媒」は、有害または有毒な排気をトラップし、そして再生期間にその有害または有毒な排気を化学的に減少させるために使用されるシステムのことを言う。NO_x吸収体触媒の例は周知である。トラッピングプロセスは、Guthらの米国特許第5,599,758号で教示されるように、触媒的な吸収または吸着、あるいは従来の吸収または吸着のいずれであってもよい。あるいは、有害または有毒な排気は一つのシステム中にトラップされ得、次いで放出され、下流ユニット（エンジンまたは触媒）で処理される。このような下流ユニットにおいては、水素リッチのガスが使用されて、有害または有毒な排気を減少させる。

【0009】

プラズマ燃料変換器（プラズマトロン）の特徴が、上記に参照される米国特許において記載される。本発明に適したプラズマ燃料変換器は、水素リッチガスを生成するように電気放電を使用する。この電気放電は、DC電流プラズマ、時間に伴って電流を変化させるプラズマ、およびパルス化プラズマを含む。プラズマ燃料変換器は、酸素と燃料の炭素との比率の範囲にわたって、部分酸化操作に使用され得る。典型的な範囲は1～2である。水蒸気およびCO₂はまた、それら自身でまたは組み合わせてのいずれかでオキシダントとして使用され得る。

【0010】

ここで、図1を参照すると、排気低減システム10はプラズマ燃料変換器12を含み、これはプラズマトロンであってもよい。プラズマ燃料変換器12は電力

14を受け取り、そしてさらに空気16、燃料18、および水20を受け取る。プラズマ燃料変換器12は炭化水素燃料18を改質し、そして水素リッチガス24のような還元性ガスを生成するために任意の触媒（単数または複数）22が設けられてもよい。

【0011】

内燃機関26は排気28を生成し、この排気はバルブ30を通って吸收体触媒32へと進む。好ましい実施形態では、吸收体触媒32は、NO_xを処理するよう改造成される。すなわち、吸收体触媒32は内燃機関26の排気28中に存在するNO_xをトラップする。吸收体触媒32は水素リッチガス24によって再生される。この水素リッチガス24は、吸收体触媒32中のNO_xを窒素（N₂）へと還元する。プラズマ燃料変換器12によって生成された水素リッチガス24は吸收体触媒32中で完全に消費されなくてもよく、バルブ34を通ってプラズマ燃料変換器へと進めることで再循環され得る。吸收体触媒32からのガスのうちいくらかは、追加したプラズマ燃料変換器によって生成した水素リッチガスの導入を可能にするために、再生時にシステムから除去されることが必要である。十分に清浄化されない場合、除去されたガスはバルブ36を介してエンジン26へ噴射される。バルブ30は吸收体触媒32の再生時には閉であり、バルブ34および36はこのような再生時に開であることに留意のこと。プラズマ燃料変換器12および/または内燃機関26内で吸收体触媒32からのガスを使用することが、本発明の重要な局面である。

【0012】

吸收体触媒32から出るガスは、水素、CO、CO₂、窒素、およびいくらかの水を含む。吸收体触媒32中の還元性ガスによって処理（還元）されていない放出されたいいくらかのNO_xさえも存在し得る。吸收体触媒32からの排気中のCO₂および水の存在は、プラズマ燃料変換器12中へ再導入される場合、またはプラズマ燃料変換器12中へ噴射されるさらなる空気16中に再導入される場合に、改質プロセスを支援し、CO₂改質処理、あるいは水改質処理またはCOをCO₂および水素にする水シフト処理のいずれかから、さらなる水素を生成する。

【0013】

種々のアプローチが図2に示される。図2において、再生時の閉サイクルのNO_x吸收体触媒32の排気38は、バルブ36を開にすることによりエンジン26中へ再噴射され、それにより排気はエンジン中へと進み得るかまたは以下に記載するタンデム触媒を有するシステム中の代替の触媒（図示せず）を通過し得る。この作動モードにはいくつか利点がある。例えば、吸收体触媒32からの任意の寄生排気（parasitic emission）が、それらが処理されるエンジン中へ噴射される（これは、不完全燃焼の炭化水素、CO、そしてさらにNO_xの場合である）。第2の利点は、吸收体触媒32中で使用されない水素リッチのガス24がエンジンの出力生成に使用され得ることであり、それによりシステム全体の効率が向上する。

【0014】

単一のNO_x吸收体触媒の場合、プラズマ燃料変換器は、触媒中のNO_xを還元して放出するために必要な短時間の間の極度の還元雰囲気中において作動するための水素リッチのガスを生成するために使用され得る。NO_x吸收体触媒システムの仕様に応じて、1～5秒のオーダーの作動時間が必要である。

【0015】

単一のNO_x吸收体触媒またはSCR触媒の場合、酸化触媒をNO_x吸收体触媒またはSCR触媒から下流に配置する必要があり得る。このアプローチの利点は、第2の触媒、あるいは第1の触媒から第2の触媒へ切り替えるための、またはいずれかの触媒の出口をエンジン中へ再噴射するように再度方向付けるための高温バルブを必要としないことである。酸化触媒の目的は、任意の残りの水素リッチのガスを酸化し、水素を水に、そして一酸化炭素を二酸化炭素に変えることである。エンジンの作動は希薄であるので、水素および一酸化炭素を酸化するために排気中には十分に酸素が存在する。

【0016】

図1に関連して上記で説明したように、NO_x吸收体触媒32の再生時にはバルブ30は閉である。エンジン26の連続的な排気処理が行われるためには、追加の吸收体触媒ユニットを含むタンデムシステムが必要である。このようなシス

テムにおいて、エンジン26からの排気は、再生を起こす吸収体触媒から再生を起こさない追加の吸収体触媒へと移動される。次いで、再生を起こす吸収体触媒からの排気は、再生を起こさない吸収体触媒中へ噴射され得る。

【0017】

プラズマ燃料変換器12が触媒と組み合わされ得るいくつかのバリエーションが存在する。一つの実施形態では、プラズマ燃料コンバータ12はNO_x吸収体触媒と一体化される。この一体化した場合において、2つのNO_x吸収体触媒ユニットが存在する場合、2つのプラズマ燃料変換器がまた存在する。このような実施形態が図3に示される。この実施形態において、排気ガス28はバルブ30を通って吸収体触媒32へと進む。バルブ44は閉にされ、その結果第2の吸収体触媒42は第2のプラズマ燃料変換器40からの還元性ガスの作用によって再生され得る。一旦第2の吸収体触媒42が再生されると、バルブ44は閉にされ、そしてバルブ30は閉にされ、その結果吸収体触媒32はプラズマ燃料変換器12から水素によって再生され得る。次いで、このサイクルが繰り返される。

図4に示されるように、異なる実施形態は1つのプラズマ燃料変換器12からなり、このプラズマ燃料変換器が、水素リッチガスを再生する吸収体触媒32または42へと送る。この実施形態は、さらなるプラズマ燃料変換器のコストを節約するが、高温バルブを必要とする。この目的のために高温EGRバルブを用いることができる。さらに、吸収体触媒から再生されるガスが再利用される場合には、図に示されるように、プラズマ燃料変換器12内のエンジンまたはもう一方の吸収体触媒ユニットのいずれかに、ガスの流れを制御するための、吸収体触媒の排気部にバルブが必要とされる。

【0018】

プラズマ燃料変換器12は、エンジン、タービン、ボイラーまたはバーナーが作動中に、エンジン、タービン、ボイラーまたはバーナーで通常用いられる水素リッチガスによって連続して作動するように設定され、その結果排気を低減することができる。吸収体触媒の再生時に、図5に示されるように、プラズマ燃料変換器12からの水素リッチガスの一部または全部を、エンジン26へと送られた部分とともに吸収体触媒ユニットへと再度送ることができる。

【0019】

NO_x吸収体触媒に対する少し異なるアプローチは、マイクロプラズマトロン燃料変換器とともに選択触媒還元（S C R）プロセスを用いることである。S C Rプロセスにおける触媒はまた、希薄NO_x触媒とも呼ばれる。S C Rプロセスにおいて、NO_xは、還元剤によって触媒内で還元される。一方、一酸化炭素および炭化水素は、排気部に存在する酸素によって酸化される（これは希薄作動モードで実行する）。固定供給源の尿素またはアンモニアは、S C R触媒と組み合わせて還元剤として用いられる。還元剤としてマイクロプラズマトロン燃料変換器からの水素リッチガスを用いて、有毒なアンモニアまたは取扱が困難な尿素を用いる必要性をなくすことができる。

【0020】

当業者は、上述のシステムを改良された吸収体触媒とともに用いて、他の排気を処理することができることもまた理解する。例えば、このシステムは、酸化剤の有無に関わらず、水素リッチガスの噴射によって再生される粒子トラップを含み得る。このような実施形態において、水素リッチガスは、粒子トラップに溜まった粒子を燃焼するために、いくらかの遊離酸素とともに用いられる。あるいは、トラップの温度が十分に高い場合は、この水素リッチガスは、酸化剤を用いることなく粒子を気化するために用いられ得る。吸収および／または気化プロセスは、本質的には、均一的であるかまたは触媒的であるかのいずれかであり得る。本明細書中において開示されるシステムは、内燃機関以外の発生源からの排気を制御するために用いられ得る。これらのシステムは、移動型用途および据え置き型用途の両方のガスターイン、ボイラーおよびバーナーに適用可能である。

【0021】

マイクロプラズマトロン等のプラズマ燃料変換器は、本明細書中に開示される再生用途向けに理想的な特性を有する。プラズマトロン改質油は還元性の高いガスであり、従ってNO_xからN₂へと還元する。プラズマトロンは、ディーゼル燃料を水素リッチガスへと容易に変換し、極めてコンパクトな単位の瞬間ターンオンおよび応答を有する。プラズマトロンは、非常に低い平均電力要件を有するロバストな作動を示し、デューティサイクルが短いため、システム効率はそれほど

重要ではない。平均電力は、ピーク電力が 100~30, 000 ワットである 10~3000 ワットの範囲であり得る。適度な電極寿命が必要とされる。

【0022】

マイクロプラズマトロン燃料改質装置は、高硫黄燃料を容易に処理できるという点で従来の触媒改質装置に比べてさらなる利点を有する。プラズマ改質装置において、硫黄は硫化水素に変換される。この硫化水素は、他の形態の硫黄に比べて触媒への害ははるかに少ない。触媒をマイクロプラズマトロン燃料改質装置と組み合わせて、水素の変換を増加させ、かつマイクロプラズマトロン燃料改質装置によるエネルギー消費量を低減する場合に、この利点を直接用いることができる。

【0023】

さらに、水素の生成は、NO_x触媒トラップを含む排気を低減するために用いられる触媒の硫黄不純物を低減する際に、有効であり得る。従って、水素リッチガスを用いた触媒トラップの再生は、従来のアプローチである触媒トラップの燃料リッチ再生に比べて、硫黄を含有する燃料または硫黄の含有の少ない燃料を処理する際に効率的である。

【0024】

一体化されたマイクロプラズマトロン燃料変換器-触媒システムの例示的な特性を表1に示す。DCアーキュラズマトロンが、一部酸化モードで作動され、酸素対燃料炭素の比は約1と仮定される（化学量論的に一部酸化されている）。

【0025】

【表1】

表 1

エンジン NO _x 生成	g/bhp-hr	6
エンジン出力	hp	30
	60	120
エンジン NO _x 生成速度	240	
平均水素速度	g/hr	13
	26	51
平均電力要件	103	
		W
	44	
	88	
プラズマトロンへのディーゼル燃料 の平均速度	76	353
	180	360
プラズマトロンデューティサイクル	720	%
		4%
ピーク水素流量	8%	16%
	32%	
		l/min
	60	
プラズマトロンピーク電力	120	240
	480	
		W
	1102	
プラズマトロンへのディーゼル燃料 のピーク速度	1102	1102
	1102	
		g/s
	1.25	2.5
		5

図6は、30馬力エンジンの場合にプラズマトロンが、4%のデューティサイクルを有し、その結果プラズマトロンのピーク電力が1108ワットとなること

を示す。表2は、1.1キロワットマイクロプラズマトロンおよびエンジンによるNO_xの生成が6.g／h p hrの場合のシステム特性を示す。「Low Power Compact Plasma Fuel Converter」と称する本出願人らの同時係属中の出願(Express Mail Label EJ217557337US)に記載されるように他のプラズマトロンもまた本発明の実施に用いることができる。同出願の内容を本明細書中で参考として援用する。

【0026】

【表2】

表2

エンジン出力	hp
	30
	60
	90
プラズマトロンの稼動時間	s
	10
	20
	30
	40
触媒再生の間の時間	分
	4.1
	4.1
	4.1
プラズマトロン デュ-ティサイクル	4.1
	0.04
	0.08
	0.12
	0.16

本明細書中に開示される実施形態において、水素を増加させCO濃度を減少するため、水シフト反応を用いることができる。本発明によるプラズマ燃料変換器を用いた車載水素生成は、NO_xの再生および粒子吸収体触媒によるディーゼル排気制御に対して大きな効果を有する。プラズマトロンは小型であり、高速応答かつディーゼル燃料からの水素のロバスト生成を提供する。平均電力は（50W未満と）低い。プラズマトロン電極の寿命は、低デューティサイクルに起因して長く、コストは\$500未満であり得る。添加剤としてエンジン内でさらなる量の水素を用いることができ、これによりさらに排気を低減することができる。

【0027】

本発明の変形および改変が当業者に想起されることが理解される。このような変形および改変のすべてが、上掲の特許請求の範囲内に含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の排気低減システムのブロック図である。

【図2】

図1のブロック図に類似したブロック図である。

【図3】

2つのプラズマ燃料変換器および2つの吸収体触媒を使用する本発明の実施形態のブロック図である。

【図4】

単一のプラズマ燃料変換器および2つの吸収体触媒を使用する本発明の実施形態のブロック図である。

【図5】

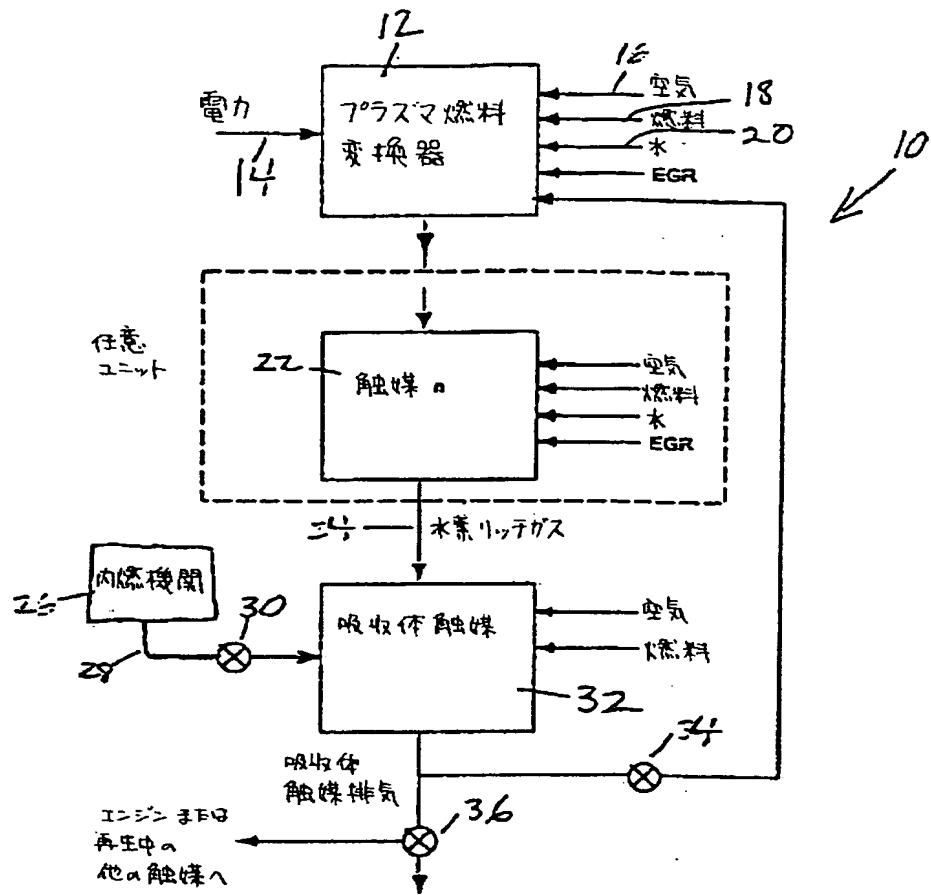
本発明のさらに他の実施形態のブロック図である。

【図6】

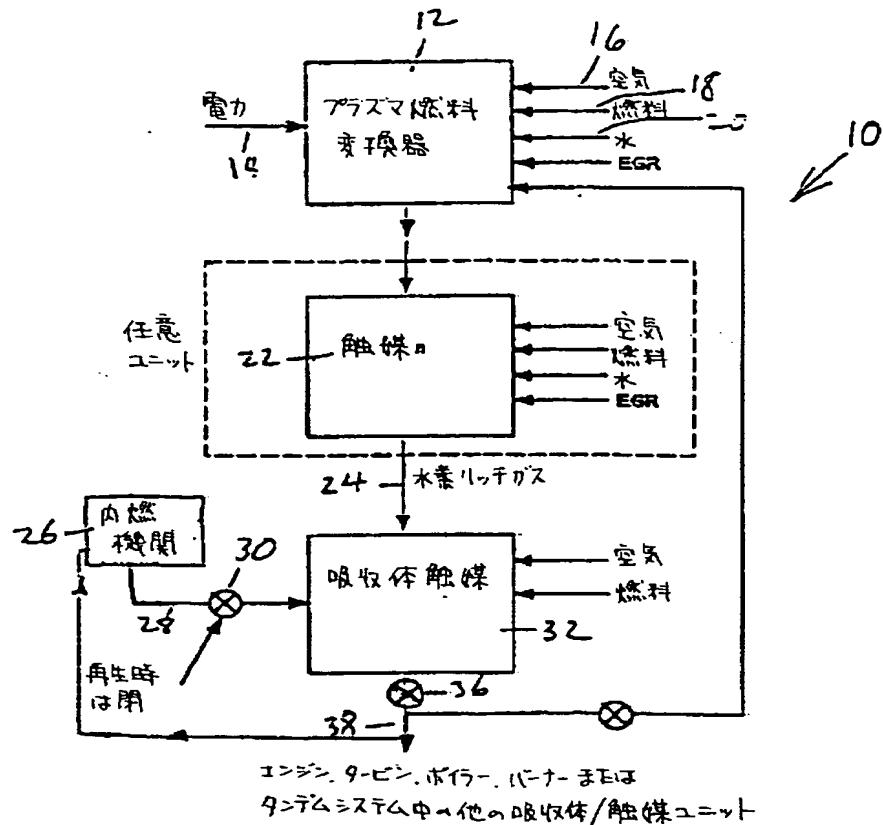
ピークのプラズマトロン出力対デューティサイクルのグラフである。

>

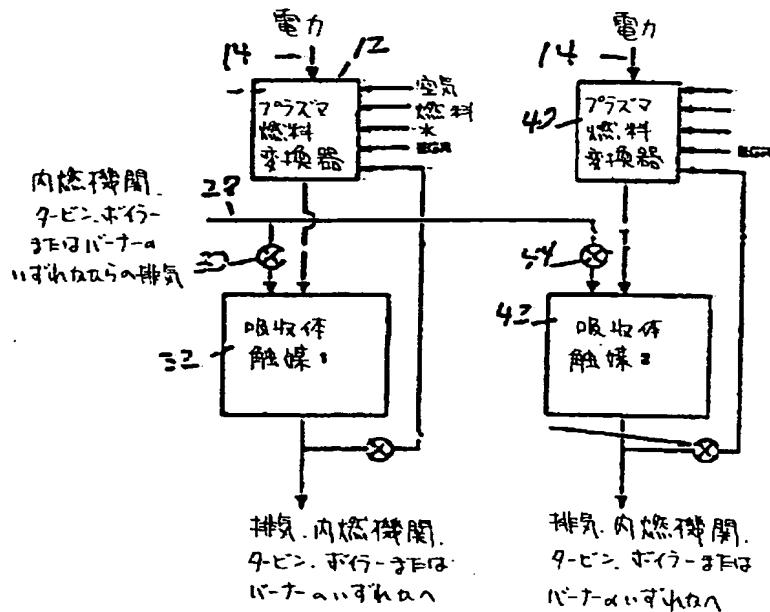
【図1】



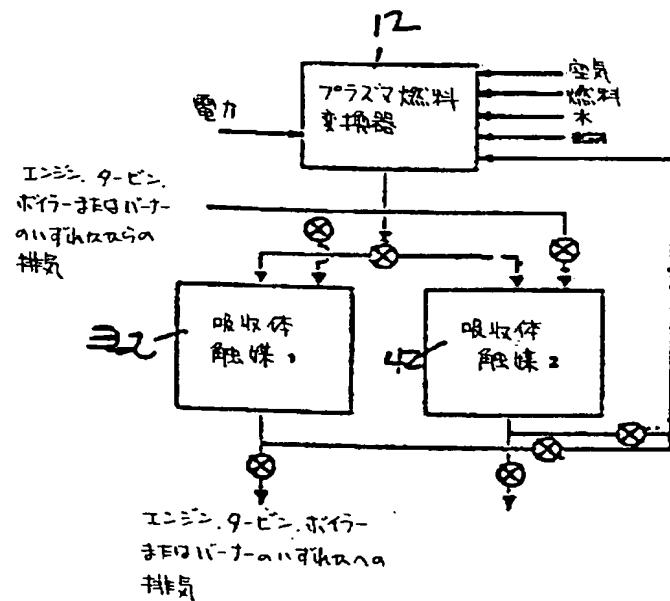
【図2】



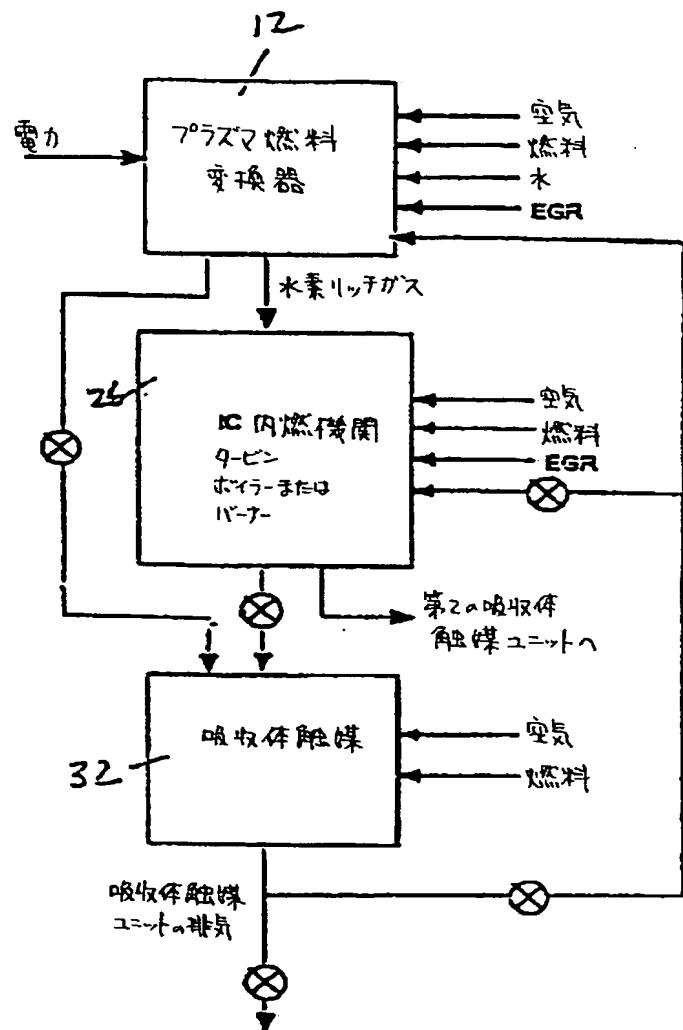
【図3】



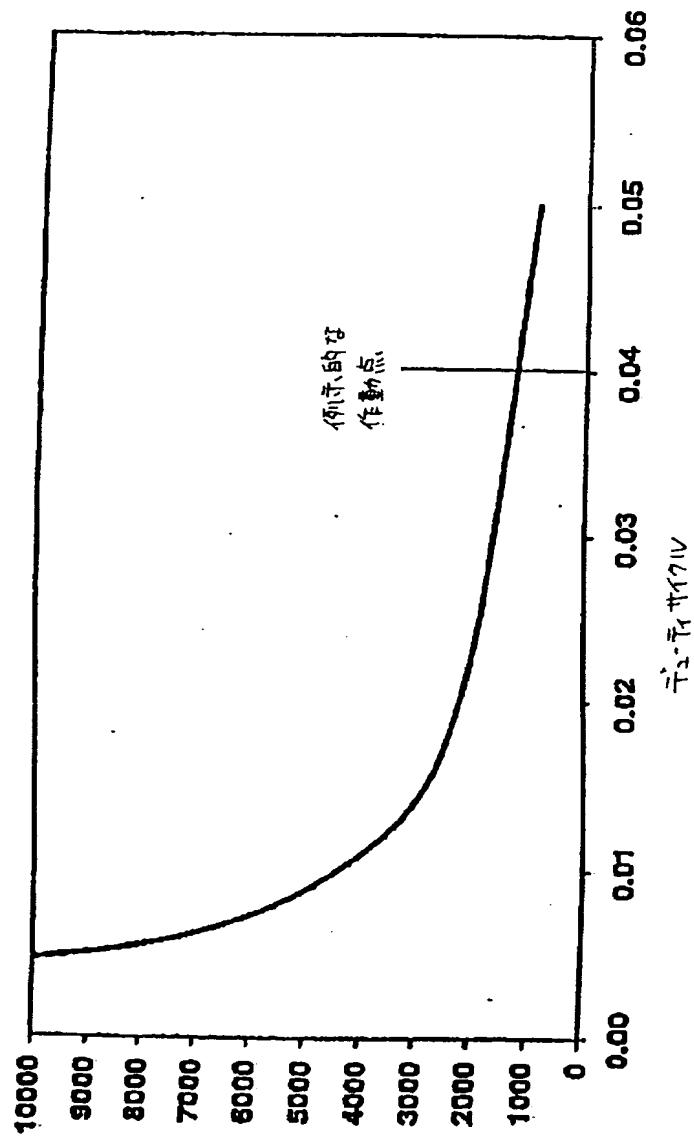
【図4】



【図5】



【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inten. nat Application No PCT/US 00/22648
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F01N3/20 B01D53/94 F01N3/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 F01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 441 401 A (HARAMURA SHIGENORI ET AL) 15 August 1995 (1995-08-15) column 7, line 24 - line 43; figures 1,3	1,3,4,6, 8-10,13, 19,21
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) & JP 07 292372 A (AQUEOUS RES:KK), 7 November 1995 (1995-11-07) abstract	1,3,4,6, 8-10,13, 19,21
A	US 5 910 097 A (VERRELS WIM ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) cited in the application abstract; figures 1,2	2,14,15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*A* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 November 2000		Date of mailing of the international search report 29/11/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6218 Patenttaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 apc nt, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sideris, M

Form PCT/ISA/21 (second sheet) (ver. 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten	Application No
PCT/US 00/22648	

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 409 784 A (COHN DANIEL R ET AL) 25 April 1995 (1995-04-25) abstract; figure 1 _____	7
A	WO 94 03263 A (CLARKE DAVID JOHN ; HAYAT UMAR (GB); HEALTH LAB SERVICE BOARD (GB)) 17 February 1994 (1994-02-17) page 4, paragraph 2 -page 7, paragraph 4 _____	1
A	US 5 599 758 A (GUTH EUGENE D ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) cited in the application _____	
A	WO 98 45582 A (ENGELHARD CORP) 15 October 1998 (1998-10-15) _____	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.
PCT/US 00/22648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5441401 A	15-08-1995	JP 5071334 A		23-03-1993
		DE 4230408 A		18-03-1993
		NL 9201586 A		01-04-1993
JP 07292372 A	07-11-1995	NONE		
US 5910097 A	08-06-1999	DE 19628796 C		23-10-1997
		EP 0819462 A		21-01-1998
US 5409784 A	25-04-1995	WO 9517021 A		22-06-1995
WO 9403263 A	17-02-1994	AU 4720793 A		03-03-1994
US 5599758 A	04-02-1997	AU 693966 B		09-07-1998
		AU 4105696 A		19-07-1996
		BR 9510481 A		02-06-1998
		CA 2207275 A		04-07-1996
		CN 1173147 A		11-02-1998
		CZ 9701982 A		12-11-1997
		EP 0802825 A		29-10-1997
		HU 77699 A		28-07-1998
		NZ 296438 A		24-09-1998
		PL 321095 A		24-11-1997
		WO 9620044 A		04-07-1996
WO 9845582 A	15-10-1998	US 6105365 A		22-08-2000
		AU 6766298 A		30-10-1998
		DE 19882303 T		23-03-2000
		ZA 9802716 A		30-09-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
B 0 1 J 19/08		F 0 1 N 3/28	3 0 1 C
F 0 1 N 3/20			3 0 1 D
		F 0 2 M 27/04	B
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 1 A
		53/34	1 2 9 B
F 0 2 M 27/04			Z A B
(72) 発明者 ブロンバーグ, レスリー			
アメリカ合衆国 マサチューセッツ			
02067, シャロン, ウィルシャイアー			
ドライブ 176			
(72) 発明者 コーン, ダニエル アール.			
アメリカ合衆国 マサチューセッツ			
02167, チェスナット ヒル, ウォル			
ナット ヒル ロード 26			
(72) 発明者 ラビンオビッチ, アレクサンダー			
アメリカ合衆国 マサチューセッツ			
01907, スワンプスコット, パラダイ			
ス ロード ナンバー3エル 404			
F ターム(参考) 3G091 AA12 AA17 AA18 AA28 AB05			
AB06 BA11 BA14 BA15 BA19			
BA33 CA13 CA19 DB10			
4D002 AA12 AC10 BA06 CA13 DA54			
DA70			
4D048 AA06 AB02 AC01 AC02 CC27			
EA03 EA04			
4G075 AA03 AA05 AA37 BA05 CA47			
CA54 DA01 DA18			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.